

А. Ю. Зуев, Д. С. Цветков

¹ Уральский федеральный университет,
620000, Екатеринбург, пр. Ленина 51,
тел. (343) 251-79-27
E-mail: andrey.zuev@urfu.ru

Кислородная нестехиометрия и дефектная структура $\text{LaMn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{3+\delta}$

Выполнен количественный модельный анализ дефектной структуры допированных медью манганитов лантана $\text{LaMn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{3+\delta}$ ($z = 0,05$ и $0,1$). В рамках модели рассмотрено независимое протекание трех реакций дефектообразования, включая электронный обмен между марганцем и медью, достраивание решетки при поглощении кислорода и диспропорционирование марганца. Показано, что увеличение содержания допанта приводит к смене доминирующего электронного процесса. Это выражается в блокировке диспропорционирования и ведет к увеличению концентрации дырок и уменьшению концентрации электронов, локализованных на атомах марганца.

Ключевые слова: манганит лантана; кислородная нестехиометрия; термодинамические характеристики реакций; диспропорционирование.

© Зуев А. Ю., Цветков Д. С., 2015

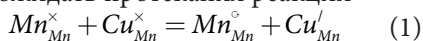
Введение

Исследование манганита лантана $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ началось с опубликованной в 1950 г. работы Джонкера и Ван Сантена [1] и продолжается в настоящее время. Это определяется тем, что манганиты лантана, частично допированные щелочноземельными металлами, главным образом кальцием или стронцием, являются сегодня незаменимыми катодными материалами для высокотемпературных топливных элементов [1, 2, 3]. Манганиты лантана с частичной заменой марганца на другие 3d-металлы изучены в меньшей степени.

Однако изоморфное замещение марганца на медь приводит к существенному изменению магнитных и каталитических характеристик манганита лантана [4], что, наиболее вероятно, связано с увеличением лабильности кислородной подрешетки [5] и нахождением 3d-металлов в смешанных степенях окисления [4]. В своей ранней работе [6] мы проанализировали кислородную нестехиометрию $\text{LaMn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{3+\delta}$ и предложили модель его дефектной структуры. Однако количественного анализа этой модели не выполняли. В настоящей работе мы приводим результаты этого анализа.

Теория

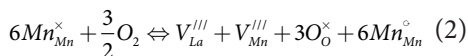
Так как кислородная нестехиометрия медью замещенных манганитов лантана исследована исключительно в области избытка кислорода, то моделирование дефектной структуры этих манганитов приводится только для этой области. Согласно Джонкеру [7], если Mn в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ замещается на медь, которая является более электроотрицательным 3d-металлом, то следует ожидать протекания реакции



с константой равновесия

$$K_1 = \frac{[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\circ}][\text{Cu}_{\text{Mn}}^{\prime}]}{[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times}][\text{Cu}_{\text{Mn}}^{\times}]},$$

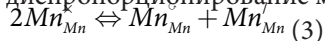
где $\text{Cu}_{\text{Mn}}^{\times}$ и $\text{Cu}_{\text{Mn}}^{\prime}$ – Cu^{+3} и Cu^{+2} , соответственно, записанные в системе Крёгера – Винка. Приняв во внимание реакцию достраивания решетки



с константой равновесия

$$K_2 = \frac{[\text{O}_{\text{O}}^{\times}]^3 \cdot [\text{V}_{\text{La}}^{\text{III}}] \cdot [\text{V}_{\text{Mn}}^{\text{III}}] \cdot [\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\circ}]^6}{[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times}]^6 \cdot p_{\text{O}_2}^{3/2}},$$

где $\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times}$ и $\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\circ}$ – Mn^{+3} и Mn^{+4} , соответственно, а также диспропорционирование марганца



с константой равновесия

Результаты и обсуждение

На рис. 1, 2 приведены зависимости абсолютной кислородной нестехиометрии замещенных манганитов $\text{LaMn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{3+\delta}$, где $z = 0,05$ и $0,10$, соответственно, от парциального давления кислорода и температуры. Из этих рисунков следует, что во всем исследованном интервале темпера-

$$K_3 = \frac{[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\circ}] \cdot [\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\prime}]}{[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times}]^2},$$

где $\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\prime} - \text{Mn}^{+2}$, вместе с соответствующими условиями баланса массы и электронейтральности, получаем систему уравнений, определяющую модель дефектной структуры $\text{LaMn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{3+\delta}$

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\circ}] \cdot [\text{Cu}_{\text{Mn}}^{\prime}]}{[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times}] \cdot [\text{Cu}_{\text{Mn}}^{\times}]} = K_1^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_1}{RT}\right) \\ K_2 &= \frac{[\text{O}_{\text{O}}^{\times}]^3 \cdot [\text{V}_{\text{La}}^{\text{III}}] \cdot [\text{V}_{\text{Mn}}^{\text{III}}] \cdot [\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\circ}]^6}{[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times}]^6 \cdot p_{\text{O}_2}^{3/2}} = K_2^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_2}{RT}\right) \\ K_3 &= \frac{[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\circ}] \cdot [\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\prime}]}{[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times}]^2} = K_3^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_3}{RT}\right) \\ 3[\text{V}_{\text{Mn}}^{\text{III}}] &= 3[\text{V}_{\text{La}}^{\text{III}}] \quad [\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\prime}] = [\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\circ}] \\ \frac{[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\circ}]}{[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times}]} \cdot \frac{[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\prime}]}{[\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\times}]} &= \frac{(1-z) \cdot 3}{3 \cdot \delta} \\ \frac{[\text{Cu}_{\text{Mn}}^{\prime}]}{[\text{Cu}_{\text{Mn}}^{\times}]} &= \frac{z \cdot 3}{3 \cdot \delta} \\ [\text{V}_{\text{La}}^{\text{III}}] &= [\text{V}_{\text{Mn}}^{\text{III}}] = \frac{\delta}{3 \cdot \delta} \\ [\text{O}_{\text{O}}^{\times}] &= 3 \end{aligned} \quad (4)$$

Решением системы (5) является достаточно сложная зависимость общего вида,

$$\begin{aligned} \log(p_{\text{O}_2} / \text{atm}) &= f(\delta), \\ K_3 &= f(T), K_1 = f(T), K_2 = f(T), \end{aligned} \quad (5)$$

явный вид которой в силу своей громоздкости опущен в тексте.

тур и давлений кислорода манганиты $\text{LaMn}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3+\delta}$ и $\text{LaMn}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}\text{O}_{3+\delta}$ остаются сверхстехиометричными по кислороду.

Для $\text{LaMn}_{0,80}\text{Cu}_{0,20}\text{O}_{3\pm\delta}$ было установлено [6], что величина кислородного содержания варьируется незначительно, уменьшаясь от 3,024 при

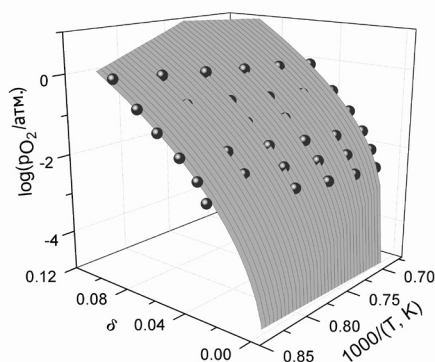


Рис. 1. Результат модельного анализа дефектной структуры $\text{LaMn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_{3+\delta}$. Заполненные символы – эксперимент [6]; поверхность соответствует уравнению (5)

1173 К в атмосфере чистого кислорода до величины практически равной трем для $\log(\text{PO}_2/\text{атм}) = -2,76$ и $T = 1373$ К. Образец $\text{LaMn}_{0.70}\text{Cu}_{0.30}\text{O}_{3+\delta}$ был исследован только в среде воздуха в температурном интервале 1173–1473 К [6]. Полученные данные показали, что во всем изученном температурном интервале образец оставался стехиометричным по отношению к кислороду.

На рис. 1 и 2 приведены результаты верификации модели, согласно уравнению (5), для $\text{LaMn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{3+\delta}$ с использованием температурных зависимостей констант равновесия (см. систему (4)). Параметры соответствующих температурных зависимостей, полученные в результате минимизации отклонения модельных поверхностей от экспериментальных данных, вместе с коэффициентами корреляции сведены в табл. 1. Как следует из данных этой таблицы и рис. 1, между величинами $p\text{O}_2$, вычисленными по предложенной модели и определенными экспериментально, наблюдается хорошее согласие.

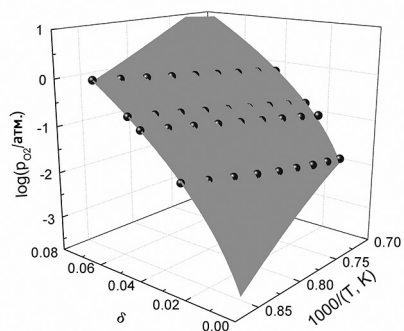


Рис. 2. Результат модельного анализа дефектной структуры $\text{LaMn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$. Заполненные символы – эксперимент [6]; поверхность соответствует уравнению (5)

Из данных табл. 1 видно, что добавление меди ($z = 0,05$ и $0,10$) в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ практически не меняет термодинамические характеристики реакции дотраивания решетки перовскита (2) по сравнению с недопированным манганитом лантана [8]. Небольшое добавление меди ($z = 0,05$) в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ также имеет небольшое влияние на протекание реакции диспропорционирования марганца (3), так как при этом энтальпия этой реакции увеличивается незначительно. Однако увеличение содержания меди ($z = 0,10$) выражается в драматическом изменении процесса диспропорционирования (3), который приобретает резко выраженный термически активированный характер, о чем можно судить по аномально большому значению энтальпии, 6000 кДж, по сравнению с практически нулевой энтальпией диспропорционирования для незамещенного $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ [8]. Стоит отметить, что константа равновесия реакции (4) для $\text{LaMn}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_{3+\delta}$ в исследованном температурном интервале принимает чрезвычайно низкие значения, изменяясь от 10^{-60} при 1173 К

Таблица 1

Значения термодинамических параметров температурных зависимостей констант равновесия процессов разупорядочения $\text{LaMn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{3+\delta}$

| z | Уравнение | Реакция | $\frac{\Delta H, \text{кДж}}{\text{моль}}$ | $\ln(K_0)_i$ | R^2 |
|------|-----------|---------|--|--------------|-------|
| 0,05 | 5 | 3 | 85,1 | 1,53 | 0,996 |
| | | 1 | 52,8 | 14,2 | |
| | | 2 | -293,4 | -38,0 | |
| 0,1 | 5 | 3 | 6000 | 477 | 0,976 |
| | | 1 | 118,0 | 29,3 | |
| | | 2 | -242,6 | -34,2 | |
| 0,1 | 6 | 1 | 178±33 | 14.9±3 | 0,994 |
| | | 2 | -163 ± 30 | -29,5 ± 3 | |

до 10^{-22} при 1373 К. Следовательно, равновесие в реакции диспропорционирования (3) практически полностью смещается на ионы марганца Mn^{+3} . Поэтому обоснованным представляется упрощение модели дефектной структуры $\text{LaMn}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}\text{O}_{3+\delta}$ путем исключения из рассмотрения реакции диспропорционирования марганца. Соответствующее упрощение системы (4) приводит к относительно простому модельному уравнению

$$\log(p_{\text{O}_2} / \text{atm}) = - \frac{\left(\frac{\delta}{3+\delta}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \sqrt{3} \cdot \left(\frac{6 \cdot \delta}{3+\delta} - \frac{A}{2}\right) \cdot (3+\delta)}{\left(-2,7 + 6,9\delta - \frac{3}{2}A - \frac{1}{2}A\delta\right) \cdot K_2^{\frac{1}{6}}}, \quad (6)$$

где

$$A = \frac{7K_{2\text{MnCu}}\delta - 6\delta - 3K_{2\text{MnCu}} + \sqrt{B}}{(K_{2\text{MnCu}} - 1) \cdot (3 + \delta)} \quad \text{и}$$

$$B = (46,24\delta^2 + 5,76 - 32,64\delta)K_{2\text{MnCu}}^2 + (26,64\delta^2 + 3,24 - 81,24\delta)K_{2\text{MnCu}} + 36\delta^2$$

Результаты верификации упрощенной модели дефектной структуры $\text{LaMn}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}\text{O}_{3+\delta}$ согласно уравнению (6) приводятся также в табл. 1. Как видно, для этой модели коэффициент корреляции R^2 заметно ближе к 1 по сравнению с моделью, учитывающей реакцию (3). Следует добавить, что сумма квадратов отклонений для модели, которой соответствует уравнение (6), составляет 0,068, тогда как искомое для модели, учитывающей реакцию (3) – 0,224. Поэтому дальнейшие расчеты концентраций дефектов для $\text{LaMn}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}\text{O}_{3+\delta}$ выполняли на основе результатов модельного анализа уравнения (6).

В качестве примера на рис. 3–6 приводятся зависимости концентрации локализованных электронных дефектов от кислородной нестехиометрии $\text{LaMn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{3+\delta}$ для $z = 0; 0,05$ и $0,1$, соответственно. В целях сравнения

зависимости концентрации дырок, локализованных на атомах марганца, от величины δ для различных составов $\text{LaMn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{3+\delta}$ приведены на рис. 6.

Как следует из этих рисунков, добавление меди в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ приводит к заметному изменению электронного разупорядочения марганцевой подрешетки, что выражается в увеличении концентрации дырок Mn_{Mn}° и уменьшении концентрации электронов Mn_{Mn}^\times , локализованных на атомах марганца.

Как следует из данных этих рисунков, добавление меди в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ приводит к заметному изменению электронного разупорядочения марганцевой подрешетки, что выражается в увеличении концентрации дырок Mn_{Mn}° и уменьшении концентрации электронов Mn_{Mn}^\times , локализованных на атомах марганца. При этом концентрация электронов, локализованных на атомах меди Cu_{Mn}' , практически не изменяется во всей области избытка кислорода для манганита $\text{LaMn}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3+\delta}$, и не зависит от температуры, оставаясь равной общему содержанию меди, тогда как эта

величина для $\text{LaMn}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}\text{O}_{3+\delta}$ варьируется в широком интервале при изменении содержания кислорода и температуры.

Наблюдаемое увеличение содержания Mn^{+4} в манганите лантана при его допировании медью согласуется с выводами работы [9], сделанными на основании окислительно-восстановительного титрования медью образцов замещенных манганитов лантана. Обнаруженное в настоящей работе изменение концентрации Cu^{+2} для $\text{LaMn}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}\text{O}_{3+\delta}$ в зависимости от индекса кислородной сверхстехиометрии и температуры косвенно поддерживается результатами работы [10], в которой полученный для этого состава спектр рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии не удалось расшифровать в предположении того, что вся медь находится только в состоянии +2. В то же время, установленное авторами [10] отсутствие Mn^{+2} в $\text{LaMn}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}\text{O}_{3+\delta}$ полностью согласуется с результатами модельного анализа дефектной структуры этого манганита, выполненного в настоящей работе.

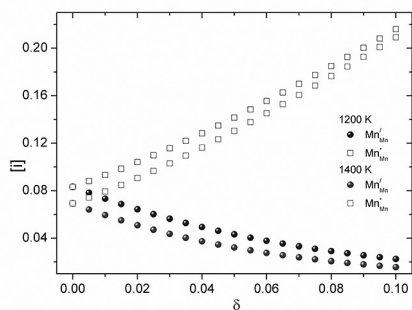


Рис. 3. Зависимость концентрации электронных дефектов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ от кислородной нестехиометрии [8] при различных температурах

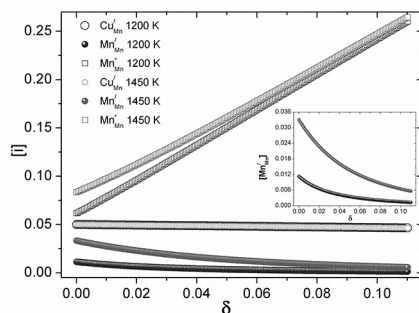


Рис. 4. Зависимость концентрации электронных дефектов $\text{LaMn}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{3+\delta}$ от кислородной нестехиометрии при различных температурах

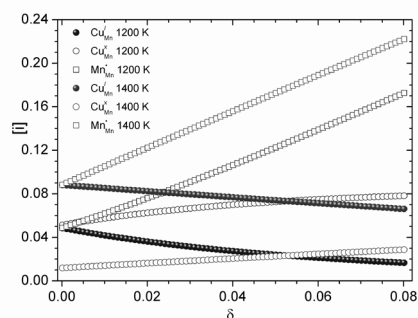


Рис. 5. Зависимость концентрации электронных дефектов $\text{LaMn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ от кислородной нестехиометрии при различных температурах

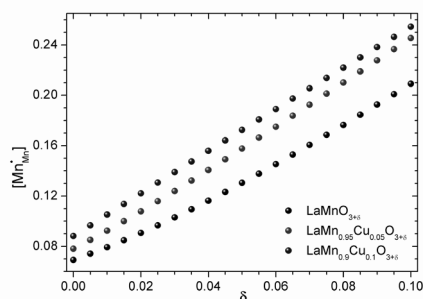


Рис. 6. Зависимость концентрации электронных дефектов $\text{LaMn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{3+\delta}$ от кислородной нестехиометрии при различных температурах

Выводы

Допирование манганита лантана медью оказывает заметное влияние прежде всего на содержание кислорода и его электронную подсистему. Это наблюдается в последовательной смене доминирующего электронного процесса с реакции диспропорционирования марганца на реакцию электронного обмена между марганцем и медью по мере увеличения содержания последней в $\text{LaMn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{3+\delta}$ при одновремен-

ном уменьшении содержания кислорода. При достижении концентрации допанта $z = 0,3$, реакция электронного обмена между марганцем и медью, по всей видимости, становится единственным процессом разупорядочения $\text{LaMn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_3$, что выражается в его стехиометрическом составе по кислороду во всем исследованном интервале температуры.

1. Jonker G. H., Van Santen J. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physics*. 1950;16:337–349.
2. Menzler N. H., Tietz F., Uhlenbruck S., Buchkremer H. P., Stöver D. Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells. *J. Mater. Sci.* 2010;45:3109–3135.
3. Santen J. H. van, Jonker G. H. Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physics*. 1950;16:599–600.
4. Royer S., Duprez D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. *ChemCatChem*. 2011;3:24–65.
5. Chan K. S., Jaenicke S., Chuah G. K. and Lee J. Y. Catalytic carbon monoxide oxidation over strontium, cerium and copper-substituted lanthanum manganates and cobaltates. *Applied Catalysis A: General*. 1994;107:201–207.
6. Petrov A. N., Zuev A. Yu., Tikchonova I. L. Voronin V. I. Crystal and defect structure of the mixed oxides $\text{LaMn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{3+y}$ ($0 \leq z \leq 0,4$). *Solid State Ionics*. 2000;129:179–188.

7. Jonker G. H. Magnetic and Semiconducting Properties of Perovskites Containing Manganese and Cobalt. *J. Appl. Phys.* 1966;37:1424–1430.
8. Zuev A. Yu., Tsvetkov D. S. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and defect-induced expansion of undoped perovskite $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$. *Solid State Ionics*. 2010;81:557–563.
9. Porta P., De Rossi S., Faticanti M., Minelli G., Pettiti I., Lisi L., Turco M. Perovskite-Type Oxides I. Structural, Magnetic, and Morphological Properties of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-d}$ and $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-d}$ Solid Solutions with Large Surface Area. *Journal of Solid State Chemistry*. 1999;146:291–304.
10. Tabata K., Hirano Y., Suzuki E. XPS studies on the oxygen species of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3+\lambda}$. *Applied Catalysis A: General*. 1998;170:245–254.